

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Juni 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/046024 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 26/02, 2/10, 2/44, 8/12, 283/06, D21H 21/10, 21/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12934

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. November 2002 (19.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 57 675.7 24. November 2001 (24.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEDUC, Marc [CA/DE]; Muehlturnstr. 50, 67346 Speyer (DE). FRENZEL, Stefan [DE/DE]; T6.31/32, 68161 Mannheim (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE POLYMERS OF N-VINYL CARBOXYLIC ACID AMIDES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON WASSERLÖSLICHEN POLYMERISATEN VON N-VINYLCARBON-SÄUREAMIDEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions of water-soluble polymers of N-vinyl carboxylic acid amides that contain, as stabilizers, water-soluble, cross-linked graft polymers that can be obtained by the radically initiated polymerization of compounds with at least two ethylenically unsaturated double bonds in the presence of polyalkylene glycols. The invention also relates to a method for producing aqueous dispersions of water-soluble polymers of N-vinyl carboxylic acid amides by the radical polymerization of N-vinyl carboxylic acid amides in an aqueous medium and in the presence of said stabilizers, and to the use of the aqueous dispersions as dehydrators, flocculants, retention agents, wet-strength agents, dry-strength agents and as fixing agents in the production of paper.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, die als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Pfropfpolymeren enthalten, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden durch radikalische Polymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart der genannten Stabilisatoren, und Verwendung der wässrigen Dispersionen als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel, als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.



WO 03/046024 A1

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zur Herstellung der Dispersionen in Gegenwart von Stabilisatoren und die Verwendung der Dispersionen als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel, als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

15 Aus der EP-B-0 814 099 ist ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion eines wasserlöslichen kationischen Polymeren bekannt, wobei man eine wäßrige, Neutralsalze enthaltende Dispersion eines Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren mit einer Säure in wässrigem Medium unter Zusatz von Nitraten hydrolysiert. Die so hergestellten wässrigen Dispersionen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten haben einen hohen Neutralsalzgehalt.

Aus der WO-A-97/30094 ist ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bekannt. Die Polymerisation der wasserlöslichen Monomeren erfolgt in wässrigen Salzlösungen in Gegenwart von Stabilisatoren, die aus einem wasserlöslichen Pfropfcopolymer bestehen, das als Pfropfgrundlage Polyethylenoxid und als Seitenketten aufgepfropfte kationische Vinylmonomere enthält.

Aus der WO-A-98/54234 sind wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden bekannt. Die Dispersionen werden durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart wasserlöslicher Salze und wasserlöslicher polymerer Stabilisatoren hergestellt. Als polymere Stabilisatoren werden beispielsweise Polyvinylalkohol und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate eingesetzt.

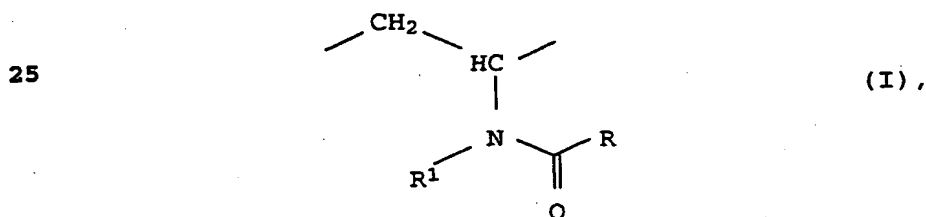
40 Gegenstand der WO-A-00/27893 sind wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier. Zur Stabilisierung der Dispersionen verwendet man polymere Dispergiermittel, z.B. Polyethylenglykol, Polypropylen-

glykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol und Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, wenn die Dispersionen als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Pflropfpolymeren enthalten, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind.

100 Gew.-Teile der Dispersionen enthalten beispielsweise (a) 5 bis 60 Gew.-Teile eines wasserlöslichen Polymerisats eines N-Vinylcarbonsäureamids und (b) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines vernetzten Pflropfpolymerisats. Die wasserlöslichen Polymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden basieren vorzugsweise auf Homo- und Copolymerisaten, die Einheiten der Formel



30 einpolymerisiert enthalten, in der R, R<sup>1</sup> = H oder CH<sub>3</sub> bedeuten. Die Polymeren werden durch Homo- oder Copolymerisation von z.B. N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid oder N-Vinyl-N-methylformamid hergestellt. Von den N-Vinylcarbonsäureamiden wird N-Vinylformamid bevorzugt eingesetzt.

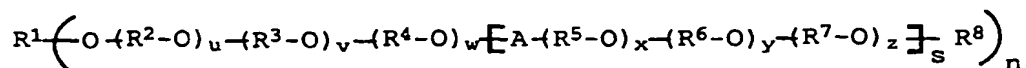
Die wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate können gegebenenfalls 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% an weiteren Monomeren copolymerisiert enthalten. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden entweder in Form

- der freien Säuren oder in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze bei der Copolymerisation eingesetzt. Zur Neutralisation der freien Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat,
- 5 Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wäßriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin.
- 10 Weitere geeignete Comonomere sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der obenangegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmeth-
- 15 acrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril,
- 20 Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten basischen Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte der basischen (Meth)acrylate.
- 25 Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglykolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende
- 30 Monomere wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren können in Form der freien Säuregruppen sowie in partiell oder in vollständig mit Basen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden.
- 35 Weitere geeignete copolymerisierbare Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat und Styrol. Es ist selbstverständlich
- 40 auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren einzusetzen. Sofern die genannten Monomeren bei alleiniger Polymerisation keine wasserlöslichen Polymerisate ergeben, enthalten die N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate diese Comonomeren nur in solchen Mengen einpolymerisiert, daß die Copo-
- 45 lymerisate noch wasserlöslich sind. Im Gegensatz zu Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen sind für die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen keine organischen Lösemittel erforderlich. Wie aus dem

eingangs angegebenen Stand der Technik hervorgeht, sind konzentrierte Lösungen anorganischer Salze ein übliches Mittel, um wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten herzustellen. Dadurch enthalten die bekannten Dispersionen eine sehr hohe Salzfracht. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten sind demgegenüber praktisch salzfrei. Die wässrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid und/oder N-Vinylacetamid besitzen vorzugsweise einen hohen Polymerisatgehalt und enthalten vorzugsweise Polymerisate mit hohen Molmassen bei gleichzeitig geringer Viskosität. Die Molmassen  $M_w$  der N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate betragen beispielsweise  $5 \cdot 10^4$  bis  $1 \cdot 10^7$ , vorzugsweise  $2 \cdot 10^5$  bis  $1 \cdot 10^6$ .

Die wässrigen Dispersionen enthalten als Stabilisator vernetzte Pffropfpolymerisate, die aus einem Polyalkylenglykol-Backbone und darauf gepfropften Polymeren aus einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung aufgebaut sind. Die vernetzten Pffropfpolymeren wirken im wässrigen Polymerisationsmedium beispielsweise als Stabilisator und/oder als Fällungsmittel für die entstehenden Polymerteilchen. Sie werden im folgenden Text als Stabilisatoren bezeichnet. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise durch Polymerisation von 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich. Die Pffropfpolymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von monoethylenisch ungesättigten Comonomeren durchgeführt werden. So kann man beispielsweise (i) 0,01 bis 10 Gew.-Teile einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teile mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols polymerisieren, um die Stabilisatoren herzustellen.

Unter Polyalkylenglykolen sollen Verbindungen verstanden werden, die ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 300 haben und die beispielsweise mit Hilfe der folgenden Formel beschrieben werden können:



II

## 5

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

5  $R^1$  Wasserstoff,  $NH_2$ ,  $C_1-C_{24}$ -Alkyl,  $R^9-C(=O)-$ ,  $R^9-NH-C(=O)-$ , Poly-  
alkoholrest;

$R^8$  Wasserstoff,  $NH_2$ ,  $C_1-C_{24}$ -Alkyl,  $R^9-C(=O)-$ ,  $R^9-NH-C(=O)-$ ;

10  $R^2$  bis  $R^7$   
 $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$ ,  
 $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$ ;

15  $R^9$   $C_1-C_{24}$ -Alkyl;

$R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}$ -Alkyl,  $R^9-C(=O)-$ ;

20 A  $-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-B-C(=O)-O-$ ,  
 $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-$ ;

B  $-(CH_2)_t-$ , Arylen, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 8;

25 s 0 bis 500;

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

30 v 0 bis 5000;

w 0 bis 5000;

35 x 1 bis 5000;

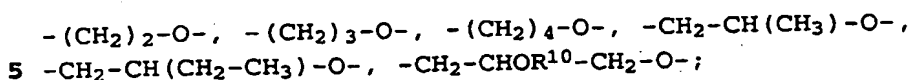
y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

40

Solche Verbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt, vgl. WO-A-00/18375. Als Pfropfgrundlage werden generell Polyalkylen-glykole der allgemeinen Formel II, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylenoxiden auf Basis von Ethylenoxid, Propylen-  
45 noxid und Butylenoxid sowie Polytetrahydrofuran verwendet. Je

nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymere mit folgenden Struktureinheiten.



Dabei kann es sich sowohl um Homopolymere als auch um Copolymere handeln, wobei die Copolymere statistisch verteilt sein können oder als sogenannte Blockpolymere vorliegen.

10

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der, auf Basis von Alkylenoxiden hergestellten Polyalkylenglykole können sowohl frei vorliegen als auch ein- oder beidseitig mit Alkoholen einer Kettenlänge  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  ver-

15 ethert bzw. verestert sein. Sie können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen primäre Aminogruppen ausgetauscht oder durch Cyanethylierung mit Acrylnitril und Hydrieren in Aminopropylendgruppen umgewandelt sein.

20

Als Alkylreste für  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^8$  bis  $\text{R}^{10}$  seien verzweigte oder unverzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,

25 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,  
 30 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

35

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -, besonders bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylketten genannt.

40 Das Molekulargewicht der Polyalkylenglykole liegt im Bereich kleiner 500000 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 20000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 15000 (jeweils Zahlenmittel des Molekulargewichts).

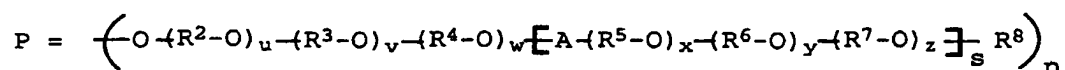
45

Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Anteil an Ethylenoxideinheiten von 40 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 Mol.-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 Mol.-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 Mol.-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 Mol.-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als Pfropfgrundlage verwendet werden.

Auch verzweigte Polymerisate sind ebenfalls als Pfropfgrundlage geeignet. Sie können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekularen Polyalkoholresten (= R<sup>1</sup> in der allgemeinen Formel I, wie z.B. Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckern bzw. Zuckeralkoholen wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit) Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert.

Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in den Polyalkoholen vorhandenen Hydroxylgruppen in Form einer Etherbindung mit dem folgenden Polyetherrest P, gemäß Formel II

30



$$n = 1 \text{ bis } 8$$

35

verknüpft sein können.

Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, beschrieben in EP-A-0 743 962, als Pfropfgrundlage zu verwenden.

45



Es ist weiterhin möglich, durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen  $C_1-C_{12}$ -, bevorzugt  $C_1-C_6$ -Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylendiisocyanat oder Phenylendiisocyanat als Pfropfgrundlage zu verwenden. Die o.g. Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100 Alkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Alkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymeren als auch aus Copolymeren unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

10

Geeignete Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, die auch als Vernetzer bezeichnet werden, sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinyllether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz /z.B. Divinylether von Butandiol-1,4 oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

- 20 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methyl-
- 25 pentan-1,5-diol, 2,5-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan,
- 30 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homo-
- 35 polymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan,
- 40 Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose, Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die
- 45 mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit

Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester  
5 einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol,  
10 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

15 Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

20 Als Vernetzer eignen sich außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, z.B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit  
25 Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan,  
30 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuren, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zwei-  
35 wertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden. Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

40 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidin, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

45

## 10

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan. Vorzugsweise werden solche Vernetzer eingesetzt, die in der Monomermischung löslich sind. Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Pentaerythrittri-  
5 allylether, Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertige Alkoholen, die mit Ethylenoxid  
10 und/oder Propylenoxid umgesetzt worden sind, z.B. Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid umgesetztem Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin. Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittri-allylether, Methylenbisacryl-  
15 amid und N,N'-Divinylethylenharnstoff.

Für die Herstellung der Stabilisatoren polymerisiert man die Vernetzer entweder allein oder zusammen mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Polyalkylenglykolen. Als  
20 monoethylenisch ungesättigte Verbindungen kann man beispielsweise sämtliche Comonomere einsetzen, die oben als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamide genannt sind, z.B. Acrylsäure, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen, Acrylamid, Acrylnitril, N-Vinylformamid, Vinylacetat und/oder Vinylpropionat. Bezogen auf 100  
25 Gew.-Teile eines Polyalkylenglykols setzt man beispielsweise bis zu 90, vorzugsweise bis zu 50 und insbesondere bis zu 25 Gew.-Teile mindestens eines Comonomeren ein.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung  
30 lung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden durch radikalische Polymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart von Stabilisatoren, wobei man als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Pfropfpolymerisate einsetzt, die durch radikalisch initiierte  
35 Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind. Bei diesem Verfahren wird beispielsweise N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Stabilisato-  
40 ren polymerisiert, die durch Pfropfpolymerisation von (i) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylen-  
45 glykols erhältlich sind.

## 11

Bevorzugt werden als Stabilisator Pfropfpolymerisate eingesetzt, die durch Polymerisieren von N,N'-Divinylethylenharnstoff, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid und/oder mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid erhältlich sind.

Die wässrigen Dispersionen enthalten z.B. auf 100 Gew.-Teile Wasser 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines Stabilisators. Um von N-Vinylcarbonsäureamiden herzustellen, polymerisiert man in einer bevorzugten Ausführungsform

- 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und

- 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Stabilisators, in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, unter Verwendung von Initiatoren.

In der besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens polymerisiert man

- 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und

- 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Stabilisators in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

Die Monomeren werden erfindungsgemäß radikalisch polymerisiert, d.h. man verwendet Polymerisationsinitiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und nicht oxidierend wirkende Initiatoren wie Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen. Geeignete Azoverbindungen sind beispielsweise 2,2'-Azo-bis(2-amidionopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid,

## 12

2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] oder 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen verschiedener Initiatoren einzusetzen.

5

Falls Dispersionen von Polymerisaten mit niedrigen Molekulargewichten gewünscht werden, kann man beispielsweise die Initiator-  
mengen, die bei der Polymerisation üblicherweise eingesetzt wer-  
den, erhöhen, so daß man auch Initiatormengen einsetzen kann, die  
10 außerhalb des oben angegebenen Bereichs für die Initiatormengen  
liegen. Wäßrige Dispersionen von niedrigmolekularen Homo- und Co-  
polymerisaten der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide  
können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polymerisation  
in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchführt und gegebenen-  
15 falls gleichzeitig höhere Menge als üblicherweise erforderlich an  
Initiatoren einsetzt. Geeignete Polymerisationsregler sind bei-  
spielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende Verbindungen  
wie Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure, Thioessigsäure und Mercap-  
toalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercapto-  
20 tanole. Daneben kann man als Polymerisationsregler auch Ameisen-  
säure, Isopropanol und Hydrazin in Form von Salzen mit starken  
Säuren verwenden.

Die Molekulargewichte der in der dispergierten Form vorliegenden  
25 Polymerisate können auch mit Hilfe der K-Werte nach Fikentscher  
charakterisiert werden. Die K-Werte betragen bis zu 300 und lie-  
gen vorzugsweise in dem Bereich von 130 bis 180. Aus Lichtstreu-  
experimenten folgt, daß ein K-Wert von 250 einem mittleren Mole-  
kulargewicht der Polymerisate von etwa 7 000 000 Dalton ent-  
30 spricht.

Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltende Polymere können zu  
Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten hydrolysiert wer-  
den. So entstehen beispielsweise durch Abspaltung von Formylgrup-  
35 pen aus N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten und  
durch Abspaltung der Gruppe  $\text{CH}_3\text{-CO-}$  aus N-Vinylacetamideinheiten  
enthaltenden Polymerisaten entstehen jeweils Vinylamin-Einheiten  
enthaltende Polymerisate. Die Abspaltung kann partiell oder voll-  
ständig durchgeführt werden. Sofern die Hydrolyse in Gegenwart  
40 von Säuren vorgenommen wird, liegen die Vinylamin-Einheiten der  
Polymeren als Ammoniumsalze vor. Die Hydrolyse kann jedoch auch  
mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metall-  
hydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- und Erdalkalimetall-  
hydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kali-  
45 umhydroxid. In besonderen Fällen kann die Hydrolyse auch mit  
Hilfe von Ammoniak oder Aminen durchgeführt werden. Bei der Hy-

## 13

drolyse in Gegenwart von Basen liegen die Vinylamin-Einheiten in Form der freien Basen vor.

- Als Hydrolysemittel eignen sich vorzugsweise Mineralsäuren, wie
- 5 Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, sowie aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Beispielsweise benötigt man pro
- 10 Formylgruppenäquivalent in den N-Vinylformamideinheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymeren 0,05 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure. Die Hydrolyse der N-Vinylformamid-Einheiten verläuft bedeutend schneller als die der N-Vinylacetamid-Einheiten aufweisenden Polymerisate. Sofern man Copoly-
- 15 merisate der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide mit anderen Comonomeren der Hydrolyse unterwirft, so können auch die im Copolymerisat enthaltenen Comonomer-Einheiten chemisch verändert werden. So entstehen beispielsweise aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten. Aus Acrylsäuremethylester-Einheiten entstehen bei der Hydrolyse Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-
- 20 Einheiten werden Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten gebildet. Die Hydrolyse der N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) kann zu 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 % durchgeführt werden. Obwohl die wässrigen Dispersionen
- 25 von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden beim Verdünnen mit Wasser in Lösung gehen, wird die Dispersion bei der Hydrolyse überraschenderweise nicht zerstört. Der Teilchendurchmesser der hydrolysierten Teilchen beträgt vor bzw. nach der Hydrolyse z.B. 0,1 bis 50 µm.
- 30 Die so erhältlichen wässrigen Dispersionen von N-Vinylcarbonsäureamiden bilden beim Verdünnen mit Wasser klare wäßrige Polymerlösungen. Die Viskosität der Dispersionen beträgt beispielsweise 300 bis 50 000 mPas, vorzugsweise 500 bis 20 000 mPas (bestimmt
- 35 in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel Nr. 4 und 20 UpM). Die mittlere Teilchengröße der Dispersionen, die Polymerisate mit Einheiten von N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und/oder N-Methyl-N-vinylacetamid enthalten, haben meistens eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 50 µm.
- 40 Die oben beschriebenen Dispersionen, d.h. die nicht hydrolysierten als auch die hydrolysierten wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Pa-
- 45 pier verwendet. Die kationischen Polymeren können außerdem als Flockungsmittel für Abwässer bei der Klärschlammmentwässerung, als

## 14

Flockungsmittel bei der Erzaufbereitung und der tertiären Erdölförderung oder als Dispergiermittel, z.B. für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Zement oder Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Die nicht hydrolysierten wie auch die  
5 hydrolysierten wässrigen Dispersionen sind außerdem als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für lösliche und unlöslichen Störstoffe bei der Papierherstellung und als Mittel für die Papierstreicherei einsetzbar. Sie können ferner als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel  
10 und als Fußbodenpflegemittel eingesetzt werden. Auch in der Kosmetik, z.B. für haarkosmetische Zubereitungen, wie beispielsweise Conditioner, Haarfestiger oder als Conditioner für Hautpflegemittel sowie als Verdicker für Kosmetikformulierungen ferner als Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege  
15 sind die genannten wässrigen hydrolysierten bzw. nicht hydrolysierten Polymerdispersionen einsetzbar.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C und  
20 Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 Gew.-% liegen, bestimmt. Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Die Angaben in % sind Gewichtsprozent.

25

## Beispiele

## Herstellung von Stabilisator A

30 In einer Stickstoffatmosphäre erhitzte man unter ständigem Durchmischen 464 g Polyethylenglykol (Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1500) auf eine Temperatur von 120°C. Dann fügte man 7.28 g N,N'-Divinylethylenharnstoff zu und erhitzte die Mischung auf 140°C. Nachdem diese Temperatur erreicht war, dosierte man inner-  
35 halb einer Stunde eine Lösung von 7 g tert.-Butylperoxid in 20 g Octan. Danach erhitzte man das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde auf eine Temperatur von 140°C, kühlte es auf Raumtemperatur ab und verdünnte es durch Zusatz von 500 g Wasser. Man erhielt eine klare wässrige Lösung mit einem Polymergehalt von  
40 47,4 Gew.-%.

## Beispiel 1

316,5 g der 47,4 %-igen wässrigen Lösung des Stabilisators A, 2,5  
45 g Natriumdihydrogenphosphat und 250 g N-Vinylformamid wurden in 429 g Wasser gelöst. Der pH-Wert der klaren wässrigen Lösung wurde durch Zugabe von 50 %-igen wässriger Natronlauge auf einen

## 15

Wert von 6,75 eingestellt. Danach leitete man 10 Minuten Stickstoff durch die wäßrige Lösung, gab 1,25 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zu, erhitzte das Reaktionsgemisch unter einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 50°C und  
5 rührte es 7 Stunden bei der angegebenen Temperatur. Danach dosierte man 0,5 g 2,2'-(Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]-dihydrochlorid, rührte das Gemisch noch 3 Stunden bei 50°C und kühlte es dann auf Raumtemperatur. Man erhielt eine stabile weiße Suspension mit einer Viskosität von 900 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Sindel 4, 20 UpM). Der mittlere Teilchendurchmesser der  
10 dispergierten Polymeren betrug 10 µm. Das so hergestellte Polymer hatte einen K-Wert von 142.

## Vergleichsbeispiel 1

15

150g Polyethylenglykol (Molekulargewicht (Zahlenmittel) 1500), 2,5g Natriumdihydrogenphosphat und 250 g N-Vinylformamid wurden in 596 g Wasser gelöst. Der pH-Wert der klaren wässrigen Lösung wurde durch Zugabe von 50 %-iger wässriger Natronlauge auf einen  
20 Wert von 6,75 eingestellt. Nachdem man 10 Minuten Stickstoff durch die Mischung geleitet hatte, gab man 1,25 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zu, erhitzte das Reaktionsgemisch unter einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 50°C und rührte es 7 Stunden bei dieser Temperatur. Danach do-  
25 sierte man 0,5 g 2,2'-(Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]-dihydrochlorid, rührte das Gemisch noch 3 Stunden bei 50°C und kühlte es dann auf Raumtemperatur. Bereits während der letzten 3 Stunden der Polymerisation wurde eine Agglomeration des Polymeren beobachtet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine ag-  
30 glomerierte Polymermasse.

35

40

45



## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von  
5 N-Vinylcarbonsäureamiden, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Pfropfpolymeren enthalten, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind.  
10
2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gew.-Teile der Dispersionen (a) 5 bis 60 Gew.-Teile eines wasserlöslichen Polymerisats eines N-Vinylcarbonsäureamids und (b) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mindestens eines vernetzten Pfropfpolymerisats enthalten.  
15
3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate Einheiten von N-Vinylformamid,  
20 N-Vinylacetamid und/oder N-Methyl-N-vinylacetamid enthalten und eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 50 µm haben.
4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate ausgewählt sind  
25 aus der Gruppe der Homopolymerisate von N-Vinylformamid, der Copolymerisate von N-Vinylformamid mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und der daraus durch Hydrolyse jeweils erhältlichen Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren.  
30
5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der Dispersionen 300 bis 50 000 mPas, vorzugsweise 500 bis 20 000 mPas beträgt.
- 35 6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Pfropfpolymerisate enthalten, die durch Polymerisation von 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich sind.  
40
7. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Stabilisator wasserlösliche, vernetzte Pfropfpolymerisate enthalten, die durch  
45 Polymerisation von (i) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen ent-

haltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich sind.

- 5
8. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden durch radikalische Polymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart von Stabilisatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisator und/oder Fällungsmittel wasserlösliche, vernetzte Pflropfpolymerische einsetzt, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen erhältlich sind.
- 10
- 15
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Verbindungen polymerisiert, die durch Pflropfpolymerisation von (i) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung und (ii) 0 bis 90 Gew.-Teilen mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 100 Gew.-Teilen mindestens eines Polyalkylenglykols erhältlich sind.
- 20
- 25
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Pflropfpolymerisate einsetzt, die durch Polymerisieren von N,N'-Divinylethylenharnstoff, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid und/oder mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid erhältlich sind.
- 30
- 35
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man wässrige Dispersionen von Polymerisaten des N-Vinylformamids unter teilweiser oder vollständiger Abspaltung von Formylgruppen aus den Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten in Vinylamineinheiten enthaltende wässrige Dispersionen überführt.
- 40
- 45
12. Verwendung der wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden nach den Ansprüchen 1 bis 7 als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel, als Nass- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/12934

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F26/02 C08F2/10 C08F2/44 C08F8/12 C08F283/06  
D21H21/10 D21H21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F D21H C09J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 52 040 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 19 June 1997 (1997-06-19) claims; examples page 3, line 3 - line 12	1-5,8, 11,12
A	WO 00 27893 A (BASF AG ; MAHR NORBERT (DE); MEIXNER HUBERT (DE); NEGELE ANTON (DE)) 18 May 2000 (2000-05-18) cited in the application claims; examples	1-5,8, 11,12
A	EP 0 859 015 A (SHOWA DENKO KK) 19 August 1998 (1998-08-19) claims; examples	1-10
A	EP 1 136 070 A (BASF AG) 26 September 2001 (2001-09-26) examples 29-32; table 4	1,6-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2003

Date of mailing of the international search report

24/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12934

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19652040	A	19-06-1997	DE 19652040 A1	19-06-1997
			GB 2308123 A	18-06-1997
			JP 9296013 A	18-11-1997
			US 5962570 A	05-10-1999
WO 0027893	A	18-05-2000	DE 19851024 A1	11-05-2000
			WO 0027893 A1	18-05-2000
			EP 1137679 A1	04-10-2001
			JP 2002529554 T	10-09-2002
EP 0859015	A	19-08-1998	JP 10226715 A	25-08-1998
			AT 202575 T	15-07-2001
			CA 2226046 A1	17-08-1998
			DE 69705386 D1	02-08-2001
			DE 69705386 T2	16-05-2002
			EP 0859015 A2	19-08-1998
			US 5968555 A	19-10-1999
EP 1136070	A	26-09-2001	DE 10012063 A1	20-09-2001
			BR 0102338 A	16-10-2001
			CA 2340546 A1	14-09-2001
			CN 1326732 A	19-12-2001
			EP 1136070 A1	26-09-2001
			JP 2001329029 A	27-11-2001
			US 2002119169 A1	29-08-2002

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12934

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F26/02 C08F2/10 C08F2/44 C08F8/12 C08F283/06  
D21H21/10 D21H21/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F D21H C09J C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 52 040 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 19. Juni 1997 (1997-06-19) Ansprüche; Beispiele Seite 3, Zeile 3 - Zeile 12	1-5,8, 11,12
A	WO 00 27893 A (BASF AG; MAHR NORBERT (DE); MEIXNER HUBERT (DE); NEGELE ANTON (DE)) 18. Mai 2000 (2000-05-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-5,8, 11,12
A	EP 0 859 015 A (SHOWA DENKO KK) 19. August 1998 (1998-08-19) Ansprüche; Beispiele	1-10
A	EP 1 136 070 A (BASF AG) 26. September 2001 (2001-09-26) Beispiele 29-32; Tabelle 4	1,6-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/12934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19652040 A	19-06-1997	DE 19652040 A1	19-06-1997
		GB 2308123 A	18-06-1997
		JP 9296013 A	18-11-1997
		US 5962570 A	05-10-1999
WO 0027893 A	18-05-2000	DE 19851024 A1	11-05-2000
		WO 0027893 A1	18-05-2000
		EP 1137679 A1	04-10-2001
		JP 2002529554 T	10-09-2002
EP 0859015 A	19-08-1998	JP 10226715 A	25-08-1998
		AT 202575 T	15-07-2001
		CA 2226046 A1	17-08-1998
		DE 69705386 D1	02-08-2001
		DE 69705386 T2	16-05-2002
		EP 0859015 A2	19-08-1998
		US 5968555 A	19-10-1999
EP 1136070 A	26-09-2001	DE 10012063 A1	20-09-2001
		BR 0102338 A	16-10-2001
		CA 2340546 A1	14-09-2001
		CN 1326732 A	19-12-2001
		EP 1136070 A1	26-09-2001
		JP 2001329029 A	27-11-2001
		US 2002119169 A1	29-08-2002

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

(11) Publication number:

(11) Numéro de publication:

**EP 1 451 231 A0**

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die  
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

**WO 03/046024** (art. 158 des EPÜ).

International application published by the World  
Intellectual Property Organisation under number:

**WO 03/046024** (art. 158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation  
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

**WO 03/046024** (art. 158 de la CBE).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**